

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии

Кафедра радиохимии

ГЕРАСИМОВА Анастасия Дмитриевна

Выпускная квалификационная работа

***Изучение возраста донных океанических отложений методами изотопной
геохронологии***

Уровень образования:

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2016 «Химия»*

Профиль *базовый*

Научные руководители:

д. геолого-минерал. н., профессор Кузнецов

Владислав Юрьевич,

Заведующий Лабораторией

геоморфологических и палеогеографических

исследований полярных регионов и Мирового океана,

Институт наук о Земле, СПбГУ

Ст. преп. Калинин Евгений Олегович,

каф. Радиохимии СПбГУ

Рецензент:

к. геолого-минерал. н., доцент, Кулькова

Марианна Алексеевна,

ФГБОУ высшего образования

«Российский государственный педагогический университет

им. А. И. Герцена»

Санкт-Петербург

2020

Содержание

1.	Введение.....	3
2.	Литературный обзор	5
2.1.	Черные курильщики.....	5
2.2.	Методы изотопной геохронологии.....	10
2.3.	Радиоуглеродный метод датирования.....	12
2.3.1.	Физические основы метода.....	12
2.3.2.	Факторы, влияющие на концентрацию радиоизотопа углерода ^{14}C	15
2.3.3.	Калибровка радиоуглеродных дат.....	20
2.3.4.	Методы детектирования.....	21
3.	Экспериментальная часть.....	22
3.1.	Метод жидкостной сцинтилляции.....	22
3.2.	Пробоподготовка	24
3.3.	Синтез ^{14}C -бензола	24
3.4.	Приготовление сцинтилляционной смеси. Измерение скорости счёта образца.....	25
4.	Обсуждение результатов	28
5.	Выводы	35
6.	Благодарности	36
7.	Список цитированной литературы	37

1. Введение

Последние 50 лет активно изучаются открытые в 1977 году гидротермальные источники – «чёрные курильщики», действующие на дне океанов в районах активной литосферной деятельности. Это источники горячего пересыщенного раствора, образующегося в результате прохождения морской воды сквозь толщу базальтовых плит, в результате чего вода обогащается многими минералами, входящими в состав пород этих плит. При выходе высокотемпературного раствора на поверхность океанического дна минералы в виде солей осаждаются вокруг источника, образуя рудоносные постройки. Участки распространения таких массивных рудных формаций получили название «гидротермальные поля». Такие поля сейчас обнаружены в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах и рассматриваются как места, пригодные для промышленной рудодобычи в ближайшем будущем. Интерес со стороны «практической геологии» к этим рудным залежам, достигающим запасов в десятки миллионов тонн, обусловлен высокими концентрациями в них ценных для промышленности металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Ag, Au и др.).

Выход гидротермальных растворов происходит не постоянно, каждый источник имеет свои периоды гидротермальной активности (оцениваемые в несколько тысяч или несколько десятков тысяч лет), приводящей к формированию массивных рудных тел. Установление временных границ периодов рудообразования позволяет определить ресурсную массу рудных залежей.

Осаждающиеся частицы гидротермального флюида поступают также в отложения, окружающие рудные постройки, и формируют металлоносные слои в осадочной толще. При этом, содержание рудных элементов в этих слоях может заметно превышать их концентрацию в выше- и нижележащих горизонтах. Обнаружение таких металлоносных осадков в пределах Срединно-океанических хребтов свидетельствует о наличии активной в настоящее время или в прошлом гидротермальной деятельности и способствует разработке критериев поиска рудных залежей на дне океана.

Всесторонние минералого-геохимические и геохронологические исследования руд и осадков позволяет расширить представления об особенностях

функционирования рудогенерирующих систем, химическом и минеральном составе гидротермально-осадочных отложений, оценить временные масштабы формирования рудных компонентов и перспективы промышленной эксплуатации.

Объектом исследования настоящей работы, которая представляет одну из составляющих комплексных исследований гидротермально-осадочных отложений, выбраны донные карбонатные отложения гидротермального поля «Победа» Срединно-Атлантического хребта (САХ), открытого в 2014 г. в рейсе № 37 НИС «Профессор Логачев» в блоках 37 и 39 Российского разведочного района ($17^{\circ}07.45' - 17^{\circ}08.7'$ с.ш. САХ).

Определение возраста различных осадочных слоёв этих отложений в настоящей работе проводятся методом радиоуглеродного анализа, что возможно благодаря значительному содержанию в них карбонатов биологического происхождения (планктонными форминиферовыми раковинами).

Основная цель работы: получение первых данных о возрасте осадков и периодах активизации гидротермальной деятельности в прошлом в пределах поля «Победа» (САХ) с применением метода радиоуглеродного датирования.

Поставлены следующие задачи:

- Анализ и обобщение опубликованных данных о функционировании гидротермальных систем в океане и методах датирования руд и осадков.
- Изучение теоретических основ метода радиоуглеродного датирования природных объектов.
- Практическое применение радиоуглеродного метода для датирования океанических осадков гидротермального поля «Победа» (САХ):
 - - освоение аналитических методов выделения, очистки и концентрирования углеродсодержащей фракции образцов,
 - - измерение активности радиоуглерода методом жидкостной сцинтилляции.
- Расчёт возраста слоёв донных отложений и оценка временных рамок периодов гидротермальной активности в пределах поля «Победа» (САХ).

Работа выполнена в Лаборатории палеогеографических и геоморфологических исследований полярных регионов и Мирового океана Института наук о Земле СПбГУ.

2. Литературный обзор

2.1. Черные курильщики

В 1977 году сотрудниками института океанографии Калифорнийского университета Питером Лонсдейлом и Рэем Вайсом [1], впервые были описаны гидротермальные источники – небольшие бугры с литифицированными отложениями (плотными осадочными породами, сложенными песком, илом и органическим материалом) высотой 5-20 м, конической формы, расположенные параллельными цепями вдоль разлома океанической плиты, покрытые густыми отложениями оксида марганца. Марганцевые корки также встретились на морском дне в виде полос шириной 10-20 м, которые непрерывно простираются на несколько километров. Хотя они представляют собой структуры осадочного слоя толщиной 30 м, а не вулканической породы, многие цепи и полосы перекрывают небольшие разломы коренных пород. Этот рельеф и полосы минерализации были интерпретированы как результат осаждения вокруг сбросных отверстий активной гидротермальной циркуляции в океанической коре [1]. Позже эти и подобные им объекты получили название «черные курильщики», поскольку в период их активности можно наблюдать подобие черного дыма, выходящего из вершин конусов. В настоящее время известно около 450 гидротермальных полей в различных районах мирового океана. Черные курильщики образуются в зонах с активной литосферной деятельностью: рифтовые зоны, срединно-океанические хребты, активные океанические окраины, отвечающие границам крупных литосферных плит, области внутриплитного вулканизма. В таких зонах возможно проникновение морской воды в толщу базальтовых плит через разломы и трещины, где она нагревается от близости магматических камер. Вследствие нагревания плотность воды падает, её агрегатное состояние приближается к критическому - флюиду. Перегретые воды устремляются обратно вверх, а на их место поступают новые порции морской воды. Максимальная измеренная температура воды, выходящей из гидротермального источника близка к 350°C [2]. Под воздействием высоких температур и давления происходит обогащение морской воды различными минералами, в том числе рудными элементами. Такие гидротермальные растворы уже активно взаимодействуют с вмещающими

породами, изменяя их и превращая в сульфидные руды. При выходе гидротермального раствора на поверхность морского дна растворенные в нём соли кристаллизуются, образуя черную взвесь, по виду похожую на дым, что дало гидротермальным источникам их название – «чёрные курильщики». Вынесенные соли оседают на дне вокруг источников, образуя мощные рудные залежи [3]. Некоторые авторы изучали процесс формирования рудоносных растворов не только экспериментально (в автоклавах, при высоких температурах и давлении), но и при помощи математического моделирования. Оба метода дают результаты, позволяющие утверждать, что основными факторами, влияющими на характер и интенсивность взаимодействия воды с залегающими породами, являются температура и соотношение вода-порода, то есть, ширина щелей и впадин. Также важными факторами являются скорость движения воды по гидротермальной системе, которая зависит опять же от ширины щелей и трещин, внешнего давления, то есть, от глубины залегания гидротермального поля, и «свежести» вмещающих пород [4].

Далее будут рассмотрены процессы, протекающие в гидротермальном цикле. Основной вмещающей породой является базальт – магматическая вулканическая горная порода, формирующая нижний слой земной коры. В океанах толщина базальтового слой не превышает 5-6 км. Основная масса базальта сложена микролитами плагиоклазов (группа минералов непрерывного изоморфного ряда: альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — анортит $(\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8])$, в виде примесей иногда содержат К, Ва, Sr, FeO, Fe_2O_3 и др.), клинопироксена (обширная группа цепочечных силикатов, содержат Mg, Fe, Mn, Ca, Zn, Na, Cr, Al), магнетита ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), а также вулканическим стеклом [5].

В своей модели гидротермального цикла Гричук Д. В. [6] выделяет три участка: нисходящая и восходящая ветви, а также участок рудной постройки. На нисходящей ветви имеются две зоны: низкотемпературная ($T < 230^\circ \text{C}$) и высокотемпературная. При прохождении морской воды по низкотемпературной зоне в результате её взаимодействия с вмещающей породой образуется устойчивая ассоциация минералов: кварц (SiO_2), хлорит (слюдоподобный минерал из класса силикаты, $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$), гематит (Fe_2O_3), ангидрит (CaSO_4), каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). При этом раствор

теряет Mg (который переходит в хлорит и тальк), большинство элементов, за исключением Al, Fe, Si, Mg, извлекаются из базальтов. В растворе повышаются концентрации H_2S и H_2 . Таким образом, в результате прохождения низкотемпературной зоны морская вода, имевшая изначально нейтральную окислительную реакцию и практически нейтральный pH, преобразуется в кислый восстановительный рудообразующий раствор.

Рост температуры и, как следствие, интенсивности взаимодействия между морской водой и базальтами приводит к образованию второй минеральной ассоциации: хлорит (см. выше), актинолит $(\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2)$, эпидот $(\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3\text{OH})$, кварц, сульфиды.

Миграция таких элементов, как Mg, Fe, Al, Si, а также кислотность раствора зависят от растворимости вмещающей породы. На миграцию меди и цинка в гидротермальном цикле оказывает существенное влияние окислительно-восстановительный барьер, существующий на границе между двумя минеральными ассоциациями. В пределах первой минеральной ассоциации эти элементы наиболее подвижны, они преимущественно выносятся из породы. Появление H_2S в высокотемпературной зоне делает медь и цинк не миграционно способными. Главные формы переноса – CuCl^{2-} , ZnCl^+ , ZnCl_2^0 .

Миграционная способность железа в целом низкая, повышается с увеличением температуры (свыше 350°C), когда усиливаются процессы комплексообразования. На нисходящей ветви преобладает Fe^{II} в виде Fe^{2+} , FeOHCl_2^- , FeOHCl^0 .

В восходящей ветви могут реализовываться два сценария миграции раствора: быстрое охлаждение и медленное охлаждение. В первом сценарии происходит излияние разогретого рудообразующего раствора в придонную толщу океана. При этом комплексы рудных металлов разрушаются, и сера (из H_2S) тут же связывается с металлами, давая черные “дымы” и сульфидные руды. Температурные пределы устойчивости комплексов у разных металлов различны ($\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn}, \text{Pb}$), что обуславливает возникновение температурной зональности океанских сульфидных руд. В процессе медленного охлаждения растворы продвигаются через ступенчатые проточные реакторы с постепенно понижающимися температурой и давлением, на каждом из которых достигается

локальное равновесие. При этом происходит фракционирование рудных элементов за счет их выпадения на разных реакторах [6,7].

Химический состав гидротермальных растворов был подробно изучен американскими и французскими учёными – Дж. Эдмонтом, К. фон Даммом, Ж. Мишаром [8]. Их исследования показали следующие изменения, происходящие с морской водой в результате гидротермального цикла.

Магний практически полностью удаляется из морской воды в результате взаимодействия с базальтом при повышенных температурах и низком соотношении вода-порода. Показано, что магний реагирует с образованием Mg-гидроксисиликата, сопровождающимся высвобождением протонов, которые в свою очередь вступают в реакцию с силикатами, вытесняя катионы K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^+ и выпуская их в раствор.

Также из морской воды удаляются уран, фосфор и сульфат-ионы.

Термин конечный гидротермальный раствор (КГР) – endmembers – применится к модельному лишенному сульфат-ионов и магния раствору, согласно теории образующемуся в недрах гидротермальных систем. По количеству магния проводят верификацию исследуемой пробы воды. При концентрации магния >5 ммоль/кг считают, что проба не чистая и содержит слишком большой процент морской воды, примешанной к гидротермальному раствору, и результаты измерений содержания других элементов считают недействительными.

Концентрации Na^+ , Cl^- в гидротермальном растворе изменяются незначительно по сравнению с их концентрациями в морской воде. Поведение K и Li более сложно – при низких температурах они связываются породой (в виде глинистых минералов – смектитов), а при высоких, наоборот, вымываются.

Содержание бериллия, бария, кальция, алюминия повышается, причем бериллия – в несколько десятков раз. Концентрации цинка и меди повышаются относительно концентраций в морской воде в 4-5 раз. В раствор также переходят Mn, Pb, Ag, Au, Sb, Sr.

Конечным гидротермальным растворам присущи значительные концентрации сероводорода, диоксида углерода, а также метана, водорода и гелия. Избыток CO_2 связывается с поступлением из обогащённых карбонатами осадков в процессе субдукции (процесс, при котором происходит погружение одних блоков

земной коры под другие). На генезис метана влияет наличие осаждённых органических веществ.

Кислотность раствора при прохождении гидротермального цикла значительно повышается, pH изменяется в результате происходящих обменных реакций с породой, степень изменения зависит от буферной ёмкости раствора. В результате осаждения магния в раствор переходят протоны, которые затем потребляются и выделяются в различных вторичных реакциях. Из-за сложности цикла протонный баланс невозможен [8].

Немаловажным является тот факт, что активность «чёрных курильщиков» не постоянна. При исследовании кернов (колонок) из буровых скважин в районах гидротермальных источников было отмечено, что рудоносные слои перемежаются с привычными донными отложениями, лишенными металлоносных осадков. Это говорит о том, что гидротермальная активность периодична, она то усиливается, то затухает. В разных точках мирового океана периоды активности и промежутки между ними различны и зависят, по-видимому, от тектонической активности, от скорости раскрытия рифтов [9].

Данные глубоководного бурения свидетельствуют о высокой мощности рудоносных слоёв. Также немаловажной характеристикой является высокая скорость накопления сульфидных руд. Это делает гидротермальные поля объектом повышенного внимания ученых в связи с перспективой добычи полезных ископаемых. С 1977 года, когда были открыты первые гидротермальные источники в Тихом океане, было организовано множество экспедиций, задачей которых было обнаружение новых гидротермальных полей. Долгое время исследования проводились исключительно в тихоокеанском бассейне, поскольку считалось, что подобная активность возникает только в зонах высокоскоростного спрединга. Однако в 1985 году на Срединно-Атлантическом хребте, в районе 26° с.ш. в ходе работ по международной программе «Транс-Атлантический Геотраверс» было открыто гидротермальное поле, названное ТАГ [10]. С этого момента началось активное исследование Атлантического океана с целью выявления рудных источников. Сегодня участки гидротермальной активности поделены между несколькими странами: США, Германия, Великобритания, Франция, Япония, Россия и др. Международным органом по морскому дну при ООН России выделен

разведочный район на Срединно-Атлантическом хребте между 13° и 20°50' с.ш. с целью разведки и дальнейшей эксплуатации. На этом участке на данный момент обнаружено несколько гидротермальных полей, в том числе: «Логачёв», «Ашадзе», «Юность», «Победа». Объектом данного исследования является гидротермальное поле «Победа» (17°07.45'– 17°08.7' с.ш. Срединно-Атлантического хребта), открытое в рейсе № 37 НИС «Профессор Логачев» в блоках 37 и 39 Российского разведочного района [11].

2.2. Методы изотопной геохронологии

Методы изотопной геохронологии, используемые для определения возраста геологических формаций, основаны на радиоактивном распаде нестабильных ядер и на накоплении продуктов распада и промежуточных изотопов в породе. Скорость радиоактивного распада определяется только свойством ядер и не зависит от параметров окружающей среды: температуры, давления, химического состава породы, вмещающей радионуклид. Это делает изотопные методы исключительно удобными в сравнении с другими естественными «часами» [12]. Распад ядер – процесс вероятностный, статистический. Для каждого радиоактивного изотопа существует своя вероятность распада ядра за единицу времени – постоянная распада λ . Эта величина обратна средней продолжительности жизни атома изотопа τ .

Физический закон, описывающий зависимость интенсивности радиоактивного распада от времени и от начального количества радиоактивных атомов в образце – Закон радиоактивного распада – может быть представлен в дифференциальном:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N, \quad (1)$$

и в проинтегрированном виде:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

где N – количество атомов радионуклида в момент времени t , N_0 – начальное количество радионуклида, λ – постоянная распада радионуклида.

Таким образом, предполагая, что ни материнский, ни дочерний нуклид не исчезают и не появляются в системе иначе как в результате самого процесса распада, зная соотношение этих нуклидов в исследуемом образце и постоянную распада изотопов, можно определить время, прошедшее с момента «закрытия» системы до измерения. Это достаточно общее описание принципа датировки изотопными методами, каждый метод исследования возраста образцов с применением разных изотопов имеет свою специфику. [12,13]

Каждый радиоактивный изотоп характеризуется также периодом полураспада – $T_{1/2}$. Период полураспада это время, за которое претерпевает распад половина начального количества радиоактивных ядер. Из закона радиоактивного распада получаем:

$$\frac{N(T_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}, \quad (3)$$

Откуда

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (4)$$

Периоды полураспада различных радионуклидов отличаются друг от друга. В связи с этим анализ различных радионуклидов подходит для определения различных возрастных диапазонов. Такие изотопы, как ^{40}K , ^{87}Rb , ^{187}Re имеют периоды полураспада порядка 10^9 лет, поэтому калий-аргоновый ($^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$), рубидий-стронциевый ($^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$) и рений-осмиевый ($^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$) методы подходят для датирования минералов и горных пород с возрастом порядка миллионов лет. Период полураспада изотопа ^{234}U – $2,455(6) \cdot 10^5$ лет, ^{230}Th – $0,752 \cdot 10^5$ лет, поэтому уран-ториевый ($^{230}\text{Th}/\text{U}$) метод датирования используется в пределах от 1-2 до ~350 тыс. лет. Радиоуглеродное датирование ($T_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5700 \pm 30$ лет) применяют для изучения поздних четвертичных отложений – возрастом до 50-60 тыс. лет [14].

При работе с природными радиоизотопами следует учесть, что их концентрации в изучаемых образцах крайне малы, что делает невозможным измерение их содержания привычными методами аналитической химии. Необходимо использовать радиометрические и специфические

радиоаналитические методы. Приборы, позволяющие оценить содержание радиоактивного элемента в образце, регистрируют активность препарата.

Активность радиоактивного источника – это число элементарных радиоактивных распадов в единицу времени. В Международной системе единиц (СИ) единицей активности является беккерель (Бк): в образце с активностью 1 Бк происходит 1 распад в секунду. Активность образца связана с содержащимся в нём количеством радионуклидов следующим соотношением:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (5)$$

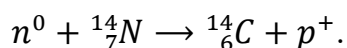
Поскольку современные приборы способны детектировать лишь часть частиц, испускаемых при распаде радионуклида в образце, вводится понятие скорость счёта – число импульсов, зарегистрированных прибором в единицу времени. Для расчёта активности препарата в формулу (5) вводится коэффициент счётности s , величина которого зависит от природы и энергии частиц, эффективности детектора и метода регистрации.

2.3. Радиоуглеродный метод датирования

2.3.1. Физические основы метода

Радиоуглеродный метод датирования, основные принципы которого впервые были изложены Уиллардом Фрэнком Либби в 1946 году [15], основан на измерении естественной активности изотопа ^{14}C . Метод разработан У. Ф. Либби в 1949 г. [16] (Нобелевская премия по химии, 1960)

Этот изотоп является космогенным нуклидом: он образуется в верхних слоях атмосферы под воздействием космического излучения. Энергетические частицы первичных космических лучей при входе в атмосферу сталкиваются с ядрами атмосферных газов, инициируя сложный нуклонный каскад (также называемый ливнем), состоящий из протонов, нейтронов, пионов, α -частиц и др. В числе прочих частиц образуются вторичные нейтроны, распределение которых в атмосфере меняется с высотой и широтой. Радиоуглерод ^{14}C является побочным продуктом нуклонного каскада, возникающим в основном в результате реакции азота ^{14}N с быстрым нейтроном (с энергией свыше 1 МэВ):



Другие каналы образования ${}^{14}\text{C}$ (например, ${}^{13}\text{C}(n,\gamma){}^{14}\text{C}$ и ${}^{17}\text{O}(n,\alpha){}^{14}\text{C}$, кластерный распад ядер ${}^{224}\text{Ra}$, ${}^{223}\text{Ra}$, ${}^{226}\text{Ra}$) вносят незначительный вклад, но также имеют место. Образование радиоактивного нуклида углерода из атмосферного азота под воздействием космических лучей происходит со средней скоростью $\sim 2,4$ ат./с на квадратный сантиметр земной поверхности, то есть $\sim 7,5$ кг/год. [17]. Поскольку наряду с генерацией ${}^{14}\text{C}$ происходит радиоактивный распад этого изотопа, концентрация нуклида в атмосфере остаётся примерно постоянной. На сегодняшний день соотношение радиоактивного углерода к стабильному ${}^{12}\text{C}$ составляет $1:10^{12}$.

Вскоре после образования изотоп углерода окисляется до ${}^{14}\text{CO}_2$ и в газовой форме вступает в глобальный углеродный цикл (рис. 1) [15]. В биосферу радиоактивный углерод попадает в результате фотосинтеза зеленых растений, а также путём всасывания корнями из почвы. Далее, продвигаясь по пищевой цепочке, он накапливается во всех живых организмах. В результате растворения CO_2 в воде, ${}^{14}\text{C}$ попадает в гидросферу. Отсюда он попадает в карбонатные скелеты и раковины водных организмов, и, следовательно, в морские и континентальные отложения.

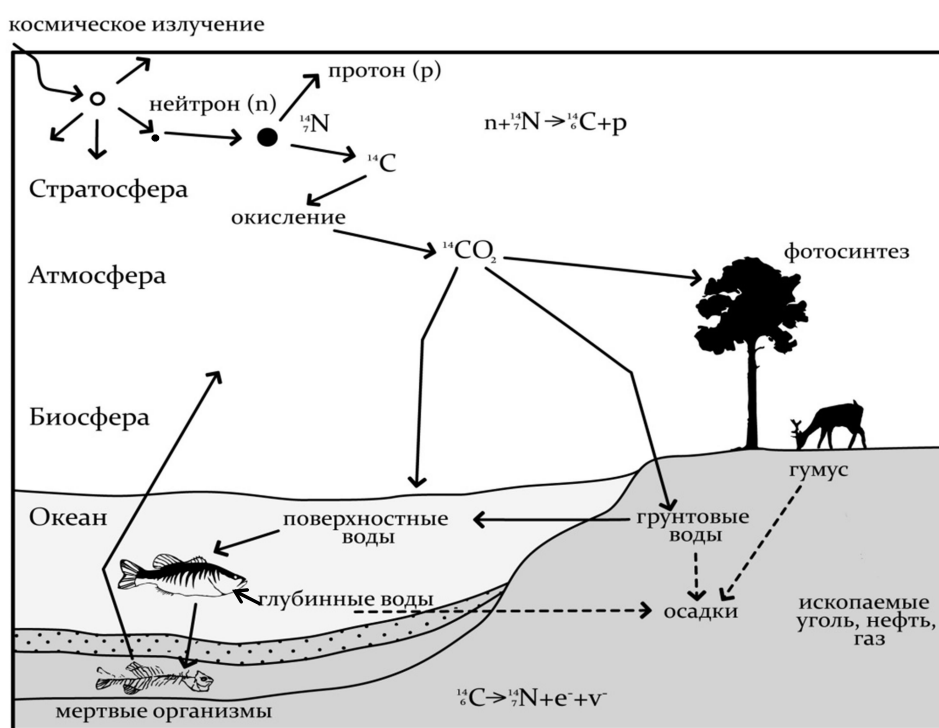
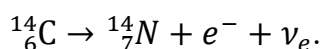


Рис.1 Цикл радиоактивного углерода в природе.[12 с исправлениями автора]

Поскольку перемешивание атмосферы происходит достаточно быстро, концентрация $^{14}\text{CO}_2$ в ней, а, следовательно, и в биосфере и т.д. повсеместно выравнивается [18].

Основой для проведения датировки радиоуглеродным методом служит то, что при выходе живого организма из углеродного цикла, система, содержащая определенное количество радионуклида, «закрывается»: прекращается поступление радиоактивного углерода извне.

Изотоп ^{14}C претерпевает β^- -распад, превращаясь в стабильный ^{14}N , и испуская β^- -частицу и антинейтрино:



- период полураспада – 5700 ± 30 лет [19];

- средняя энергия испускаемых бета-частиц – 49,16 кэВ, максимальная энергия испускаемых β^- -частиц – 156,476 кэВ [19, 20].

В результате количество ^{14}C уменьшается согласно закону радиоактивного распада. Зная период полураспада изотопа углерода и имея представление о его начальном содержании, несложно установить время, прошедшее с момента «закрытия» системы. В таком виде метод был предложен У. Либби в самом начале его освоения [21].

Однако полученный по этой модели ^{14}C -возраст оказался ниже, чем возраст определенный другими независимыми методами. Сложность состоит в том, что скорость образования и концентрация радионуклида углерода не постоянна во времени и зависит от многих факторов. Впервые несоответствие углеродной даты с реальным возрастом события, установленным другими методами (к примеру, дендрохронология или анализ письменных источников) было замечено вскоре после начала использования метода по модели Либби и подтверждено исследованиями датского физика Хассела де Фриза в 1958 году [22]. Он показал, что сбивающие с толку аномалии ^{14}C -датировок, наблюдаемые Либби для египтологических образцов, на самом деле были систематическими аномалиями в глобальном масштабе, подтвержденными углеродным датированием древесных колец. Он же предположил, что эти несоответствия могут быть связаны с

изменением содержания углерода-14 в атмосфере с течением времени. С этого началась история калибровки радиоуглеродного метода [22].

Различают *конвенционный и калиброванный возраст образца*.

Конвенционный возраст, измеряемый в *радиоуглеродных годах*, рассчитывается на эталонное содержание ^{14}C , равное значению 1950 года, по закону радиоактивного распада с внесёнными поправками на изотопное фракционирование и резервуарный эффект:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \times \ln \left(\frac{{}^{14}\text{C}_0}{{}^{14}\text{C}} \right), \quad (6)$$

где $T_{1/2}$ – период полураспада ^{14}C , C_0 – содержание углерода в современном органическом веществе, C_t – содержание углерода в исследуемом образце. По договорным условиям при расчете конвенционального возраста используется «период полураспада Либби», равный 5568 годам, хотя известно, что он примерно на 3% ниже реального (5700 лет). Эта величина была специально выбрана, чтобы иметь возможность сравнения ранее полученных и последующих результатов. Поправка на изотопное фракционирование $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (см. раздел 2.3.2.) [23].

Даты отсчитываются от 1950 г. н.э., что выражается отметкой BP (before present).

Калиброванный возраст – процедура калибровки позволяет привести радиоуглеродную дату к календарной, учитывая вариации начального содержания радиоактивного углерода, и даёт обоснованную оценку погрешности результата. Калиброванный возраст измеряется в годах с точкой отсчёта 1950 г, обозначается пометкой cal BP – before present. Далее этот возраст может быть переведён в календарные годы, отсчитываемые от начала нашей эры – пометка AD/BC – Anno Domini/Before Christ

2.3.2. Факторы, влияющие на концентрацию радиоизотопа углерода ^{14}C **Естественные**

В первую очередь на изменение концентрации радиоуглерода (рис. 2) влияет изменение скорости его образования. Скорость генерации ^{14}C зависит от *потока космического излучения*. Вариации первичного потока в свою очередь зависят от

таких космических событий, как вспышки сверхновых, изменения активности крупных звёзд, гамма-всплесков, движения комет. Вариации концентрации за счёт изменения потока космического излучения, хотя и значительны по амплитуде, однако за счёт кратковременности вызывают изменения в атмосферном содержании в год примерно на 0,5-0,7%, а зачастую и вообще не видны.

Магнитное поле Солнца экранирует поток космических лучей. Таким образом, изменения содержания ^{14}C в атмосфере антикоррелируют с изменениями солнечной активности. Когда солнечная активность возрастает, поток космических лучей и, следовательно, скорость образования радиоактивного углерода уменьшаются. Можно проследить различные регулярные колебания, связанные с циклами солнечной активности. Также наблюдается 11-летний цикл образования радиоуглерода с амплитудой колебания около 1,4%, связанный с периодом солнечных пятен.

То же влияние оказывает на скорость образования ^{14}C и *магнитное поле Земли*. Увеличение дипольного момента приводит к более сильному отражению космического излучения, в результате чего концентрация ^{14}C падает. Такие вариации обладают самым долгим периодом (порядка 1000 лет) и вызывают изменения содержания углерода-14 до 10-12%.

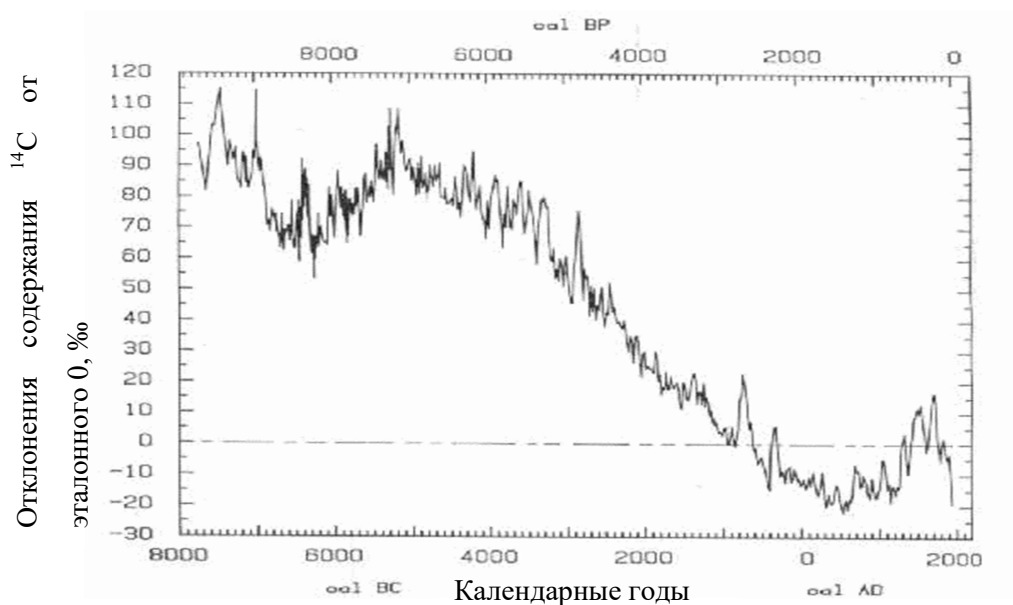


Рис.2. Вариации атмосферного содержания ^{14}C за последние 8000 лет [24].

На вариации содержания углерода-14 в атмосфере также влияет *изменение климата*. К примеру, при увеличении притока талой воды в океан происходит разбавление концентрации ^{14}C в гидросфере, смещается баланс между океаном и атмосферой. Таким образом, происходит высвобождение «древнего», не радиоактивного углекислого газа из глубинных вод и снижение концентрации его в атмосфере. Самый большой скачок концентрации, вызванный климатическими изменениями, произошёл порядка 12 тыс. лет назад, на границе плейстоцена и голоцена и составил ~6-7% относительно среднего значения концентрации за последние 2 тыс. лет, [12, 24].

Антропогенные

С началом активного использования ископаемого топлива в середине XX века в атмосферу Земли стало поступать большое количество так называемого *мёртвого углерода*. Извлекаемые из недр земли каменный уголь и нефть не содержат радиоактивный изотоп углерода, поскольку со времени их выхода из углеродного цикла прошло более десяти периодов полураспада этого изотопа. При сжигании топлива в атмосферу поступает смесь изотопов ^{12}C , ^{13}C , которая разбавляет концентрацию радиоактивного углерода. Это разбавление известно как «*эффект Зюсса*» (рис. 3)

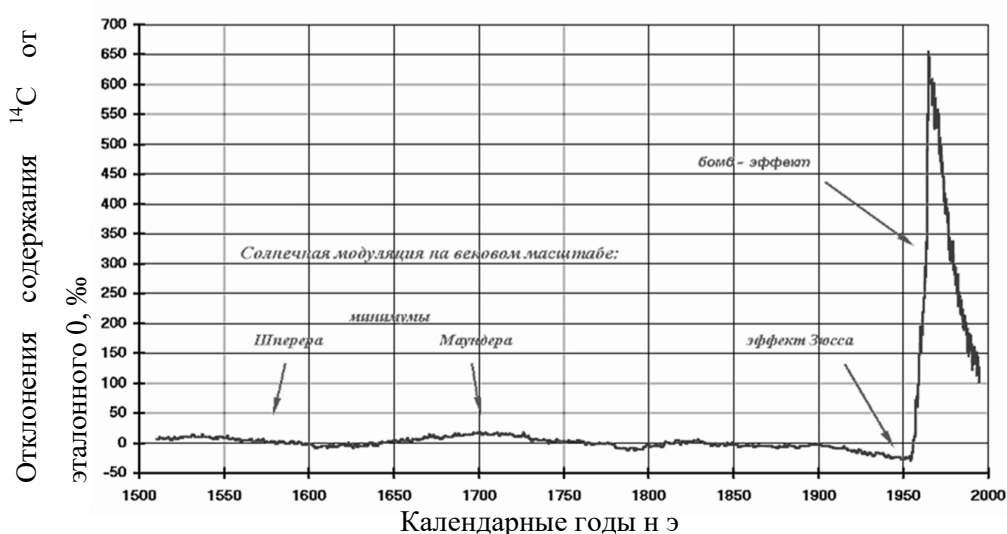


Рис.3. Вариации атмосферного содержания за последние 500 лет [24].

Ещё один антропогенный фактор – так называемый «бомбовый эффект» (рис. 3). При испытании ядерного оружия в атмосферу выбрасывается огромное количество быстрых нейтронов, что в разы увеличивает количество сгенерированного углерода-14. Также при эксплуатации некоторых типов реакторов на АЭС в результате вынужденного деления изотопа урана-235 и плутония-239 происходит дополнительное образование ^{14}C нейтронами высокой энергии [24].

Изотопное фракционирование и резервуарный эффект

Распределение радиоактивного углерода по различным резервуарам накопления неоднородно. Во-первых, это связано с изотопным фракционированием: поскольку углерод является лёгким элементом, различие в массах изотопов приводит к различной реакционной способности атомов. При фотосинтезе растениями лучше усваивается ^{12}C , поэтому соотношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ в биосфере оказывается меньше, чем в атмосфере. Изотопное фракционирование подразумевает, что радиоуглеродный возраст образцов с одинаковым календарным возрастом, но различным значением изотопного фракционирования окажется тоже различным, что требует введения поправки. Изотопное фракционирование образца обозначается символом δ . Для пары $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ величина $\delta^{13}\text{C}$ означает отклонение в промилле соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ образца Р от соотношения этих изотопов в стандарте S. В качестве стандарта – эталона нулевого значения изотопного фракционирования, взят белемнит из морских окаменелостей мелового периода *Belemnite americana* формации Pee Dee в Южной Каролине – «Pee Dee Belemnite» (PDB) с аномально высоким отношением $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (0,0112372). Использование этого стандарта приводит к отрицательным значениям $\delta^{13}\text{C}$ для обычных материалов. Изотопное фракционирование рассчитывается по формуле:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_P - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_S}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_S} \quad (7)$$

где $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ – отношение количества изотопов в образце и стандарте.

По международному соглашению стандартная поправка на изотопное фракционирование $\delta^{13}\text{C}$ для наземных образцов составляет -25‰. Изотопное фракционирование для радиоуглерода $\delta^{14}\text{C}$ в два раза превосходит $\delta^{13}\text{C}$.

С увеличением $\delta^{13}\text{C}$ радиоуглеродный возраст уменьшается на 16 лет на каждый 1‰. Содержание радиоуглерода, скорректированное на изотопное фракционирование $^{14}\text{C}_{\text{корр}}$, рассчитывается из количества измеренного $^{14}\text{C}_{\text{изм}}$ по формуле:

$$^{14}\text{C}_{\text{корр}} = ^{14}\text{C}_{\text{изм}}[1 - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)] \quad (8)$$

коэффициент 2 учитывает удвоение изотопного фракционирования ^{14}C по сравнению ^{13}C .

Для большинства материалов коррекция возраста на изотопное фракционирование не превосходит 80 лет, однако для морских карбонатов может достигать и нескольких сотен лет. [12, 25]

При растворении углекислого газа в воде также происходит фракционирование изотопов, но в меньшем масштабе. В океане углекислый газ усваивается водными растениями с теми же соотношениями изотопов, что и на суше, также морские организмы используют CO_2 для построения раковин, экзоскелетов и т.п. В виде карбонатов ^{14}C выходит из углеродного цикла, оседая на дно и примешиваясь к осадочным породам. Поэтому для гидросферы характерно пониженное соотношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Для донных карбонатов и морских организмов коррекция возраста на изотопное фракционирование может достигать нескольких сот лет [12, 25].

Ещё одна причина неравномерного распределения углерода-14 на Земле заключается в том, что существуют различные резервуары – области, для которых перемешивание и обмен с другими резервуарами происходят медленно или не постоянно. В таких областях происходит «старение углерода» - снижение концентрации ^{14}C в результате распада при замедленном поступлении «свежего» радиоактивного углерода. Такое явление называют резервуарным эффектом. Одним из таких резервуаров являются глубинные воды океанов. Поверхность океана постоянно обменивается с атмосферой углекислым газом, и соотношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ поддерживается на уровне атмосферного. Глубинная циркуляция океана происходит очень медленно, глубинные воды не обмениваются с атмосферой, и, следовательно, содержание в них радиоактивного углерода постоянно

уменьшается. Радиоуглеродный возраст глубинных океанических вод достигает 1,7 тыс. лет. При постройке своих тел и раковин морские организмы переносят в них изотопное соотношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ морской воды. Таким образом, донные океанические отложения имеют радиоуглеродный возраст, превышающий истинный.

Такие пространственные вариации концентрации углерода-14 не могут быть количественно определены в общем случае, однако возможна их качественная оценка [25].

2.3.3. Калибровка радиоуглеродных дат

Учёт временных вариаций представляет более трудную задачу, поскольку возраст образца и, соответственно, начальное содержание ^{14}C для этого периода заранее не известны. Для преобразования конвенционного углеродного возраста в калиброванный используются принятые научным сообществом калибровочные кривые (рис. 4). Такие кривые представляют собой диаграммы, где по оси абсцисс откладываются калиброванные (cal BP), либо календарные даты (BC – до н.э. либо AD – н. э.), по оси ординат – конвенционные даты. Кривые строятся на основании радиоуглеродных измерений дендрохронологически датированных древесных колец. Таким образом, календарному возрасту древесины ставится в соответствие её конвенциональный возраст и по полученным точкам на диаграмме

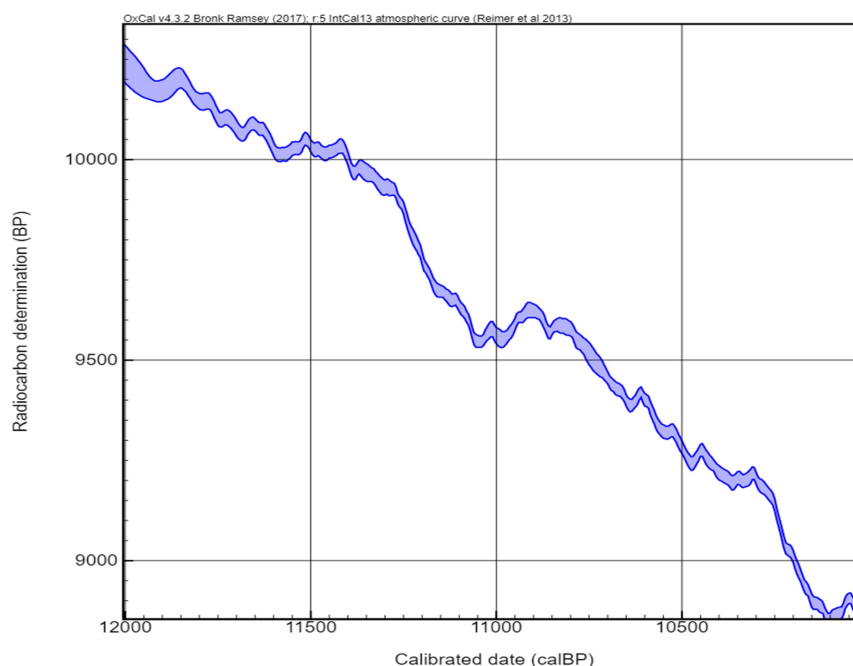


Рис. 4. Вид калибровочной кривой на участке 12000-10000 лет BP [27]

выстраивается кривая [26]. Такая процедура была проделана для всей непрерывной дендрохронологической последовательности, покрывающей примерно 12 тыс. лет. С учетом экспериментальной ошибки при измерении содержания радиоактивного углерода в образцах древесины, погрешность калибровочной кривой в среднем составляет ± 13 лет [26]. При построении калибровочных кривых для более ранних периодов используется конвенциональный возраст кораллов и раковин, чей календарный возраст независимо определяется с помощью других изотопных методов. Калибровочные кривые постоянно уточняются и дополняются [28, 29].

2.3.4. Методы детектирования

В 1 г современного углерода содержится $\sim 5,9 \cdot 10^{10}$ атомов ^{14}C , активность такого образца равна 13,5 распадов/мин. В образцах возрастом 50 тыс. лет остаётся лишь порядка 10^8 атомов.

Для определения содержания ^{14}C в образце используют два различных метода: подсчёт атомов этого изотопа либо измерение активности образца. В первом случае применяется метод ускорительной масс-спектрометрии (УМС). Измерения активности предпочтительно проводить методом жидкостной сцинтилляции, поскольку энергии испускаемых β -частиц невелики, и ионизационные методы дадут слишком неточные результаты. При проведении измерений необходимо учитывать наличие фоновой радиации и снижать её влияние на детектор.

2.3.5. Предел датирования

Считается, что верхний предел датирования достигнут, когда измеренная активность образца не может быть статистически надёжно отделена от фонового. Отсюда предел датировки радиоуглеродного метода равен 10 периодам полураспада изотопа: с точностью до 0,1% изотоп ^{14}C распадается полностью за период, равный десяти периодам полураспада, по прошествии этого времени в образце остаётся недетектируемое современными методами количество радионуклида. Таким образом, возрастная граница радиоуглеродного метода составляет 50-60 тыс. лет [23].

3. Экспериментальная часть

При выборе метода определения возраста исследуемых образцов учитывались следующие соображения:

- Донные отложения сложены в основном осадочными породами с высоким содержанием карбонатов и органических остатков. Таким образом, целесообразным является определение их возраста радиоуглеродным методом.
- Поскольку количество радиоактивного изотопа углерода в образцах крайне мало, необходимо использовать радиометрические методы анализа либо метод УМС. Учитывая дороговизну последнего метода вместе с достаточной для наших исследований точностью данных, получаемых радиометрией, был выбран именно радиометрический метод.
- Энергия β^- -частиц, испускаемых в результате распада ^{14}C , слишком мала для счёта активности образцов ионизационным методом с достаточной точностью. Из сцинтилляционных методов наиболее удобен *метод жидкостной сцинтилляции*.

3.1. Метод жидкостной сцинтилляции

Метод жидкостной сцинтилляции основан на регистрации световых квантов, испускаемых люминофорами под воздействием ионизирующего излучения. Фиксация микровспышек происходит при помощи фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) (рис.5).

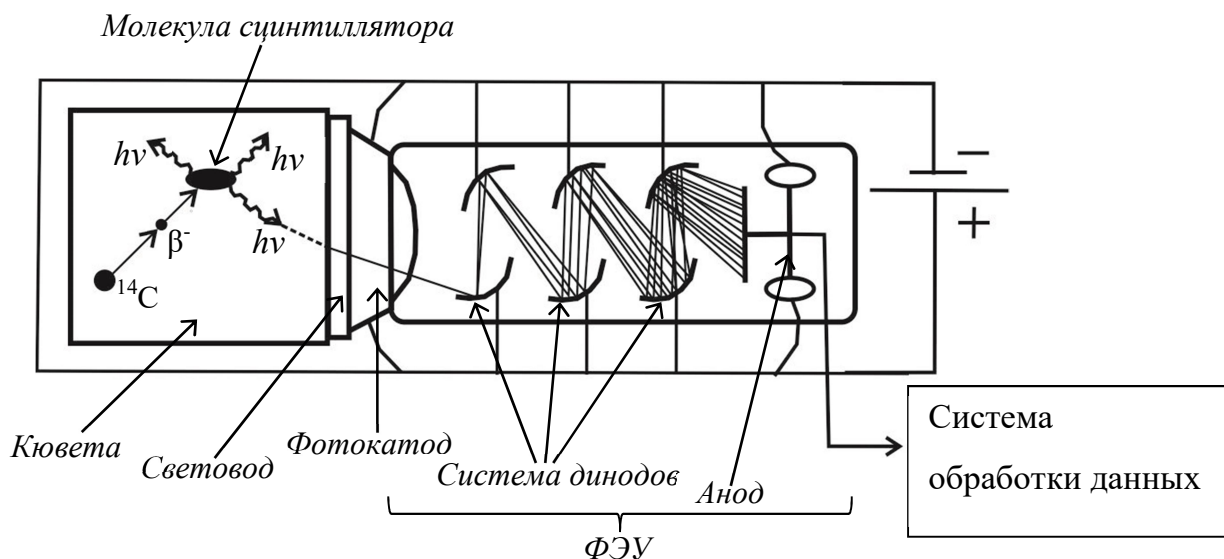


Рис. 5 Принципиальная схема сцинтилляционного счётчика

В камеру помещается смесь образца и сцинтиллятора. Сцинтиллятор это вещество, обладающее способностью излучать электромагнитные волны в видимом и УФ диапазоне при поглощении ионизирующего излучения. При попадании β^- -частиц на молекулу сцинтиллятора часть энергии затрачивается на возбуждение атомов, которые переходят в нормальное энергетическое состояние, испуская фотоны в видимой и УФ областях. Выделяют неорганические сцинтилляторы, чаще всего монокристаллы, либо газообразные вещества или стёкла, и органические – в виде кристаллов, пластин либо жидкие сцинтилляторы. Преимущество жидких органических сцинтилляторов состоит в том, что, обладая не большим по сравнению с неорганическими сцинтилляторами световыходом, они имеют меньшее время высвечивания (порядка десятков наносекунд), что позволяет фиксировать большее количество ионизирующих частиц в единицу времени. Примерами жидких органических сцинтилляторов являются антрацен ($C_{14}H_{10}$), бензол (C_6H_6), толуол (C_7H_8), диоксан ($C_4H_8O_2$) и др. Соответственно, при выборе соединения, в виде которого образец будет помещён в сцинтилляционную смесь, необходимо учитывать, что это соединение должно быть хорошо в ней растворимо и равномерно распределяться по всему объёму кюветы. В случае анализа карбонатных образцов хорошо зарекомендовала себя практика перевода углерода образца в бензол, который и сам является сцинтиллятором.

Выделяющиеся фотоны попадают на фотокатод ФЭУ. В колбе ФЭУ создан глубокий вакуум во избежание взаимодействия фотонов с молекулами воздуха. На динодах создается последовательно возрастающий по отношению к катоду положительный потенциал. Электроны, выбиваемые из фотокатода световыми квантами, под воздействием разности потенциалов устремляются на первый динод, выбивают из него большее количество электронов, которые, ускоряясь, движутся к следующему диноду и так далее, пока этот разросшийся поток электронов не падает на коллектор – анод. Каждой вспышке света на люминофоре соответствует импульс напряжения на аноде, который регистрируется электронной схемой. На выходе получается активность препарата.

Влияние фоновой радиации на получаемую активность образца нивелируется путем установления мощной защиты (свинцовых экранов) вокруг всей установки. Кроме того для предотвращения искажения результатов

применяют схему антисовпадений, устанавливая фотоэлектронные умножители по обе стороны от образца. Лишь те вспышки, которые детектируются обоими ФЭУ, записываются в счёт образца, иные являются побочными (вызванными внешней радиацией) и не записываются.

3.2. Пробоподготовка

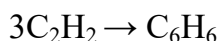
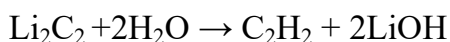
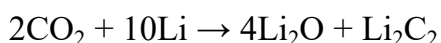
Основными задачами при пробоподготовке являются выделение, очистка и концентрирование необходимой углерод-содержащей фракции из образцов.

Образцы поступают в лабораторию в виде колонок отложений диаметром 5-10 см. Колонки разделяются на участки толщиной 2-3 см и тщательно высушиваются.

Навеска образца массой 10-20 г измельчается в ступке и растворяется разбавленной соляной кислотой. Выделяющийся при этом CO_2 очищается от паров H_2O пропусканием через ловушку, опущенную в охлаждающую смесь (изопропиловый спирт + N_2 (жидкий), -50°C). Далее осушенный CO_2 собирается в ловушке с жидким азотом. Перед началом разложения карбонатов система доводится до технического вакуума (10-1 мм.рт.ст) с помощью форвакуумного насоса.

3.3. Синтез ^{14}C -бензола

Для приготовления сцинтилляционной жидкости весь углекислый газ, выделенный из исходного образца, переводится в бензол при помощи многостадийного органического синтеза:



1. При взаимодействии углекислого газа с металлическим литием (навеска 5-15 г) при температуре 700°C получается карбид лития. Реакция проводится в реакторе из нержавеющей стали с предварительным вакуумированием. После поглощения литием всего углекислого газа реакционная смесь выдерживается при $800-900^\circ\text{C}$ в течении 15-30 минут для увеличения выхода реакции.
2. На установке для синтеза бензола (рис. 6) карбид лития разлагается водой. Выделяющийся ацетилен очищается от примесей пропусканием через водный раствор $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и далее через осушитель –

КОН. Очищенный ацетилен собирается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом и вакуумируется в течение 10-15 минут для удаления окклюдированного кислорода.

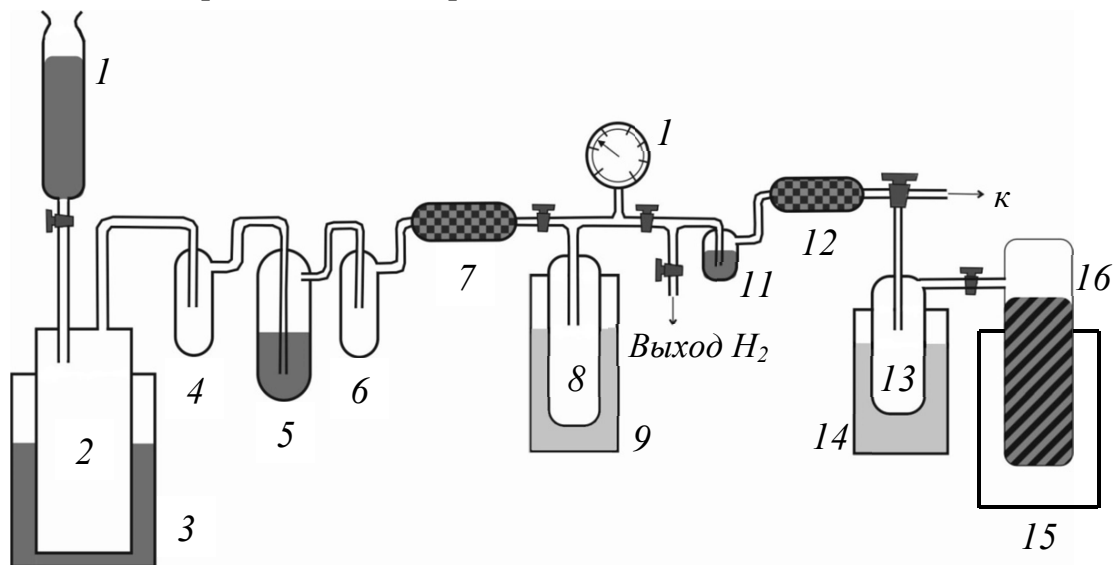


Рис.6. Установка для синтеза бензола

1 – вода, 2 – реактор с карбидом лития, 3 – вода для охлаждения реактора, 4,6 – предохранительные колбы, 5 – смесь для очистки ацетилена, 7,12 – осушитель гранулированный КОН, 8 – ловушка для ацетилена, 9,14 – жидкий азот, 10 – манометр, 11 – контрольный барбатор, 13 – ловушка для бензола, 15 – электропечь для активации катализатора, 16 – стеклянная колба с ванадий-алюмосиликатным катализатором

3. На ванадий-алюмосиликатном катализаторе (предварительно активированном прокаливанием при 400° в течение 40 минут при постоянном вакуумировании) из подготовленного ацетилена синтезируется бензол, который собирается в ловушку, охлаждаемую жидким азотом.
4. Полученный бензол очищается выдерживанием над 2-3 мл концентрированной серной кислоты в течение 2-3 часов и перегоняется в вакууме

3.4. Приготовление сцинтилляционной смеси. Измерение скорости счёта образца.

Полученный бензол разбавляется бензолом, не содержащим радиоуглерода (такой бензол синтезируется из каменного угля либо нефтепродуктов и содержание радонуклида в нём ниже предела обнаружения любыми современными методами),

до объёма, необходимого для проведения измерений. Отношение объёма бензола, полученного из углерода образца, к общему объёму сцинтилляционной смеси называется коэффициентом разбавления.

Далее в пробу добавляется сцинтиллятор – 2,5-дифенилоксазол (PPO) в концентрации 4 г/л, которая соответствует максимуму светового выхода, и сместитель спектра – 1,4-ди-(2,5-фенилоксазолил) бензол (POPOP), который переводит световое излучение активатора в более длинноволновую область (410-430 нм), находящуюся в хорошем соответствии со спектральной характеристикой ФЭУ.

Для расчёта возраста образца требуется определить скорости счета радиоуглерода образца и современного стандарта в одинаковых аналитических условиях. Измерения проводились на ультра-низкофоновом жидко-сцинтилляционном спектрометре Quantulus1220.

По договорным условиям все измерения проводятся относительно эталона – принятого Национальным институтом стандартов и технологий Мэриленда, США (NIST), образца щавелевой кислоты Oxalic Acid I ($C_2H_2O_4$). 95% активности щавелевой кислоты 1950 г. равно измеренной активности абсолютного радиоуглеродного стандарта из древесины 1890 г. Поэтому 1950 г. принимается за «0» в радиоуглеродном датировании. Стандарт щавелевой кислоты был изготовлен из урожая сахарной свеклы 1955 г.

Для уменьшения времени, затрачиваемого на измерение скорости счёта образца, в качестве стандарта используется 5-кратный стандарт бензола, приготовленный Л. Д. Сулержицким (Геологический институт РАН, г. Москва) в 1981 г. Отношение активности ^{14}C этого стандарта к 95% активности эталона по данным прецизионных измерений составляет 5,0128.

Для корректного определения скорости счёта образца и стандарта необходимо также измерять фон радиометрической установки. Стандарт, отвечающий за коррекцию фоновых значений счётной установки, представляет собой химически чистый бензол, не имеющий в своём составе ^{14}C , таким образом, при измерении скорости счёта такого стандарта ФЭУ фиксирует лишь фоновые импульсы.

Таким образом, полученная скорость счёта образца корректируется на массу образца ($m_{\text{обр}}$), фон радиометрической установки ($C_{\text{фон}}$) и коэффициент разбавления (r):

$$C_K = \left(C_{\text{изм}} * \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{обр}}} - C_{\text{фон}} \right) / r \quad (9)$$

Скорость счёта стандарта также корректируется на фон, а также на кратность относительно эталона.

Скорректированные скорости счёта подставляются в формулу (6), по которой высчитывается конвенционный возраст образца.

Погрешности скорректированной скорости счёта и конвенционной даты, как функций прямых измерений $C_K = f(C_{\text{изм}}, C_{\text{фон}})$; $t = f(C_K, T_{1/2}, C_0)$, рассчитывались по формуле для погрешности косвенных измерений:

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 u_x^2} \quad (10)$$

где u_c – абсолютная погрешность косвенного измерения, u_x – абсолютная погрешность прямого измерения параметра, m – количество параметров [30].

Калибровка радиоуглеродной даты (рис. 7) проводится с использованием программы OxCal, калибровочная кривая IntCal13 [27, 28].

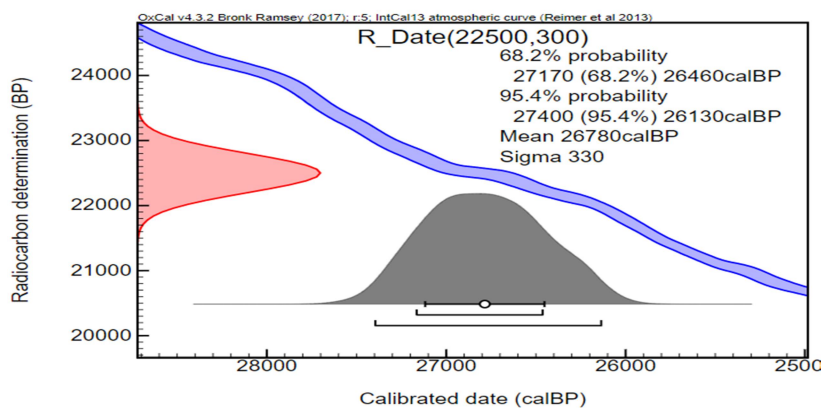


Рис. 7. Пример проведения калибровки радиоуглеродной даты [27, 28]

При расчёте погрешности калиброванного возраста получаем доверительный интервал, зависящий от формы калибровочной кривой на данном её участке.

4. Обсуждение результатов

В настоящей работе практическое применение ^{14}C метода датирования показано на примере геохронологического изучения двух колонок донных отложений, отобранных в пределах гидротермального поля «Победа» Срединно-Атлантического хребта (САХ) в ходе экспедиции 2014-2015 гг., организованной Полярной морской геологической экспедицией и ВНИИОкеангеология (С.-Петербург, Россия). Поле расположено в пределах рифтовой долины на восточном борту САХ в интервале глубин 1950-3100 м в координатах $17^{\circ}07.45' - 17^{\circ}08.7'$ с.ш. Точки забора проб удалены друг от друга примерно на 4 км. [11].

Данные по полученным скоростям счёта и соответствующий конвенционный возраст отложений разных глубин залегания представлены в таблицах 1 (колонка 37L246g) и 2 (колонка 37LO75k). Корректировка скоростей счёта, расчёт возраста и погрешностей проводились по формулам (9), (6) и (10) соответственно.

Таблица 1. Результаты радиоуглеродного анализа колонки 37L246g

Глубина залегания слоя, см	Скорость счёта образца, имп/мин	Скорость счёта фона, имп/мин	Скорость счёта образца корр., имп/мин	Скорость счёта стандарта корр., имп/мин	Конвенционный возраст образца, г. ВР
54-52	1,152±0,017	0,161±0,007	1,33±0,05	21,76±0,07	22500±300
46-44	1,51±0,02	0,161±0,007	2,01±0,06	21,76±0,07	19100±300
39-37	1,61±0,02	0,161±0,007	1,59±0,06	21,76±0,07	21000±300
30-32	1,93±0,02	0,161±0,007	2,00±0,08	21,76±0,07	19200±300
22-24	2,21±0,03	0,161±0,007	2,47±0,09	21,76±0,07	17500±200
18-16	2,04±0,03	0,161±0,007	3,10±0,09	21,76±0,07	15700±200
12-10	4,55±0,06	0,161±0,007	4,26±0,19	21,76±0,07	13100±400
2-0	8,5±0,1	1,94±0,04	16,9±0,2	21,76±0,07	5000±100

Таблица 2. Результаты радиоуглеродного анализа колонки 37LO75k

Глубина залегания слоя, см	Скорость счёта образца, имп/мин	Скорость счёта фона, имп/мин	Скорость счёта образца корр., имп/мин	Скорость счёта стандарта корр., имп/мин	Конвенционный возраст образца, г. ВР
42-39	0,58±0,02	0,161±0,007	0,50±0,02	21,76±0,07	30300±400
34-31	0,625±0,013	0,161±0,007	0,61±0,02	21,76±0,07	28700±400
19-16	1,09±0,02	0,161±0,007	1,38±0,05	21,76±0,07	22130±300
13-10	2,910±0,017	0,161±0,007	3,71±0,12	21,76±0,07	14200±300
10-8	4,90±0,010	0,161±0,007	5,89±0,2	21,76±0,07	10500±300
3-1	11,50±0,07	0,1606	11,63±0,5	21,76±0,07	5030±300

Была проведена калибровка полученных данных по калибровочной кривой IntCal13 при помощи программы OxCal. Полученный калиброванный возраст образцов представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Калибровка радиоуглеродных дат колонки 37L246g

Глубина залегания слоя, см	Конвенционный возраст, г. ВР	Калиброванный возраст, г. calBP	
54-52	22500±300	27170 (68%) 26500 27400 (95%) 26100	
46-44	19100±300	23400 (68%) 22700 23800 (95%) 22400	

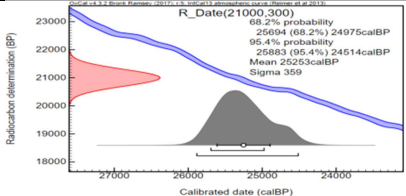
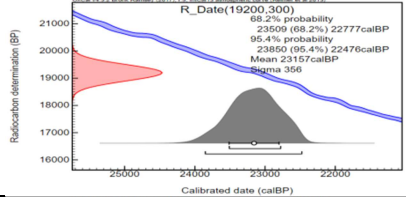
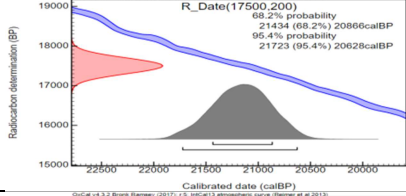
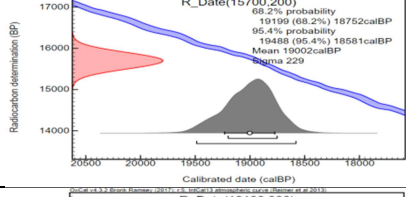
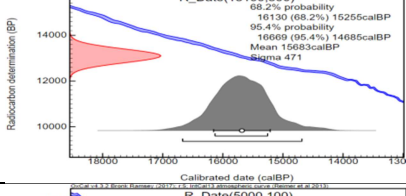
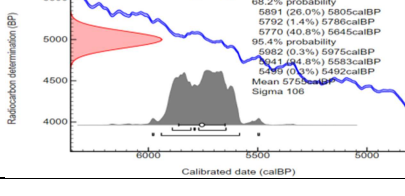
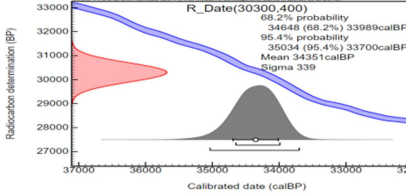
39-37	21000±300	25700 (68%) 25000 25900 (95%) 24500	
32-30	19200±300	23500 (68%) 22800 23800 (95%) 22500	
24-22	17500±200	21430 (68%) 21700 21720 (95%) 20600	
18-16	15700±200	19200 (68%) 18800 19500 (95%) 18600	
12-10	13100±300	16100 (68%) 15200 16700 (95%) 14700	
2-0	5000±100	5900 (26%) 5800 5800 (40%) 5600 5900 (95%) 5600	

Таблица 4. Калибровка радиоуглеродных дат колонки 37LO75k

Глубина залегания слоя, см	Конвенционный возраст, г. BP	Калиброванный возраст, г. calBP	
42-39	30300±400	34600 (68%) 34000 35000 (95%) 33700	

34-31	28700±400	33400 (68%) 32200 33700 (95%) 31600	
19-16	22100±300	26700 (68%) 26000 27100 (95%) 25800	
13-10	14200±300	17700 (68%) 16800 18000 (95%) 16400	
10-8	10500±300	12700 (66%) 12000 13000 (95%) 11400	
3-1	5030±300	6100 (58%) 5600 6500 (95%) 5000	

Хронологическая последовательность ^{14}C датировок хорошо прослеживается по всей длине колонки 37LO75k (Табл. 4), тогда как в двух нижних горизонтах колонки 37L246g такая последовательность нарушается (Табл. 3). По-видимому, здесь могло иметь место перемешивание слоев в прошлом под влиянием тектонической деятельности, характерной для рифтовых зон океана (в данном случае в пределах САХ). Нельзя исключать и натекание более молодого жидкого (рыхлого) материала на более древний сформировавшийся слой осадка, если колонка отобрана со склона подводного холма. Необходимо уточнение полученного возраста образцов, поскольку на сегодняшний момент получено

недостаточно данных для количественной оценки резервуарного эффекта и изотопного фракционирования. К тому же проникновение современных океанических вод в рыхлые осадки могут омолаживать возраст отложений.

Рассчитанные погрешности занижены относительно реальных погрешностей полученных датировок. Это связано с тем, что были учтены не все факторы, влияющие на погрешность. Невозможно количественно определить вклад таких погрешностей, как погрешность пробоподготовки, погрешность используемого стандарта по отношению к эталону, погрешность изотопного обмена в процессе жизни образца. Таким образом, рассчитанные погрешности являются радиометрическими погрешностями, зависящими исключительно от тех параметров радиометрических измерений, которые мы можем численно определить, также включена ошибка определения периода полураспада ^{14}C .

Поскольку измерения скоростей счёта образцов и стандарта проводились на одной и той же радиометрической установке, неопределённость радиометрической части исследования достаточно мала, однако использование пятикратного стандарта вносит ощутимый вклад в погрешность полученных возрастов.

По представленным данным рассчитаны средние скорости седиментации для обеих осадочных колонок, как отношение длины керна между соседними пробами к разнице возрастов этих проб. Для колонки 37L246g средняя скорость седиментации равна $(2,18 \pm 0,4)$ см/1000 лет, для колонки 37LO75k – $(1,66 \pm 0,3)$ см/1000 лет. Эти данные вполне укладываются в пределы средних значений скоростей осадкообразования порядка 0,5 – 2,7 см/тыс. лет, характерных для рыхлых отложений, залегающих в пределах САХ [31]. Рассчитанные средние скорости позволяют построить временную шкалу, поставив в соответствие каждому слою в 1 см рассчитанный из средней скорости седиментации возраст. На рис. 8 и 9 представлено распределение элементов индикаторов гидротермальной деятельности (S, Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Co) в осадках колонок 37L246g и 37LO75k соответственно, концентрации основных рудных элементов в осадках обеих колонок были определены методом рентгено-флуоресцентного анализа сотрудниками лаборатории.

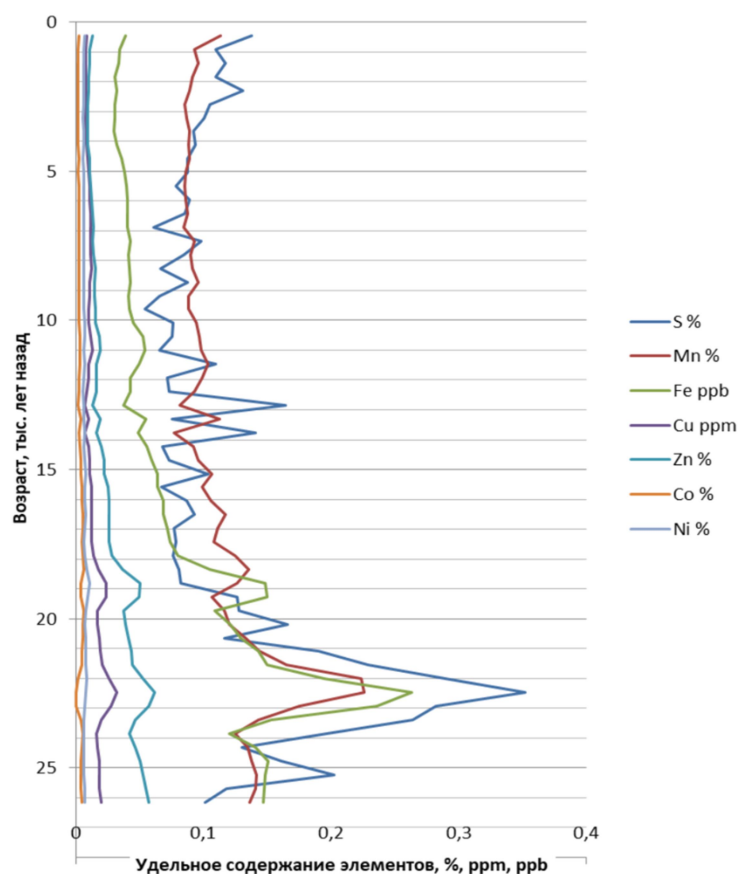


Рис. 8. Распределение элементов индикаторов гидротермальной деятельности в колонке 37L246g

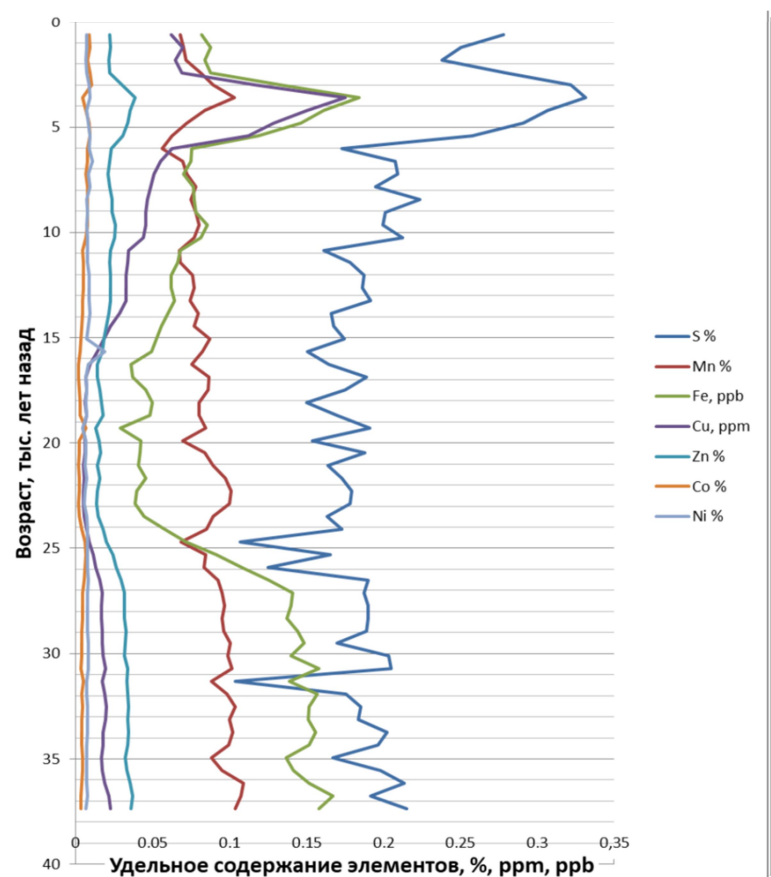


Рис. 9. Распределение элементов индикаторов гидротермальной деятельности в колонке 37LO75k

По всей длине обеих колонок видны высокие содержания железа, марганца, меди, цинка. Эти данные свидетельствуют в целом о наличии вклада гидротермального материала в формирование вещественного состава осадков в течение всего периода накопления осадочной колонки с заметным увеличением поставок гидротермального вещества в периоды активизации ближайших к месту забора проб источников. Такие периоды, идентифицируемые по возрастанию содержания в составе отложений элементов-индикаторов, прослеживаются:

В колонке 37L246g на временном промежутке ~26-19 тыс. лет назад высокой интенсивности, и ~15-11 тыс. лет назад меньшей интенсивности;

В колонке 37LO75k видно окончание периода активизации гидротермальной деятельности ~24 тыс. лет назад и период, целиком попадающий в длину колонки, на временном промежутке ~6-2 тыс. лет назад.

Полученные радиоуглеродным методом датировки вкупе с минералогическим геохимическим изучением, ^{230}Th датированием осадков и $^{230}\text{Th}/\text{U}$ датированием руд гидротермально-осадочных отложений поля «Победа» (СХ) будут предметом дальнейших исследований, которые позволят:

- повысить достоверность возрастных параметров,
- получить данные по содержанию и вариациям химического и минерального состава осадков по глубине колонок,
- оценить во времени периоды активизации гидротермальной деятельности и связанного с ней рудоотложения в пределах поля «Победа» по данным датирования руд и осадков.

5. Выводы

- 5.1.** Изучены теоретические основы и возможности практического применения метода радиоуглеродного датирования природных объектов.
- 5.2.** Освоена химическая подготовка проб океанических осадков, включающая выделение, очистку и концентрирование углеродсодержащей фракции, и последующее измерение активности радиоуглерода методом жидкостной сцинтилляции.
- 5.3.** Получены первые данные о возрасте донных отложений гидротермального поля «Победа» (САХ) методом радиоуглеродного датирования.
- 5.4.** Оценены временные рамки периодов активизации гидротермальной деятельности и связанного с ней рудоотложения в пределах гидротермального поля «Победа» (САХ):
 - 26-19 тыс. лет назад
 - 15-11 тыс. лет назад
 - 6-2 тыс. лет назад
- 5.5.** Полученные геохронологические данные для океанических отложений будут использованы в дальнейших исследованиях руд и осадков поля «Победа» (САХ) с применением комплекса минералого-геохимических методов и альтернативных методов датирования (^{230}Th и $^{230}\text{Th}/\text{U}$) в целях реконструкции гидротермального рудообразования в пределах САХ.

6. Благодарности.

Благодарю сотрудников лаборатории геоморфологических и палеогеографических исследований полярных регионов и Мирового океана Института наук о Земле СПбГУ за предоставление оборудования для проведения исследований.

За оказанную помощь при проведении экспериментальной части исследования благодарю Алексея Юрьевича Петрова, инженера-исследователя СПбГУ (лаборатория «Геоморфологические и палеогеографические исследования полярных регионов и Мирового океана»).

За помощь в теоретических изысканиях и консультирование по геологическим вопросам благодарю Михаила Александровича Анисимова, научного сотрудника отдела географии полярных стран НИИ Арктики и Антарктики, кандидата географических наук.

За помощь в теоретических изысканиях и консультирование по вопросам теории радиоуглеродного анализа благодарю Илью Владимировича Алексева, руководителя лаборатории государственных эталонов в области измерения активности радионуклидов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», учёного-хранителя государственного первичного эталона активности радионуклидов, кандидата физико-математических наук.

7. Список цитированной литературы

1. Lonsdale P., «Deep-tow observations at the mounds abyssal hydrothermal field, Galapagos Rift», *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 36, Issue 1, 1977, pp. 92-110
2. Богданов Ю.А., Лисицын А.П. и др. «Гидротермальный рудогенез океанского дна». М.: Наука, 2006. 527 стр.
3. Короновский Н. В., «Гидротермальные образования в океанах», *Соровский образовательный журнал*, №10, 1999, стр. 55-62
4. Тутубалин А.В., Гричук Д.В., «Комбинированная гидродинамическая и термодинамическая модель конвективной гидротермальной системы. 1. Маркерный метод моделирования», «*Геохимия*» №11, изд. Наука (М.), 1997 – стр. 1100-1114
5. Краткий геологический словарь под ред. проф. Г. И. Немкова.— М., «Недра», 1989, 176 стр.
6. Гричук Д.В., Е.Е. Абрамова, А.В. Тутубалин «Термодинамическая модель субмаринного колчеданного рудообразования в рециклинговой гидротермальной системе», *Геология руд. месторождений*. – М.: Недра, 1998. - Т. 40, № 1. - стр. 3-19.
7. Гричук Д.В. «Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем», М. Научный мир, 2000. – 299 стр.
8. Von Damm K. L., Edmond J. M., Grant B., et al. «Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, Issue 11, November 1985, pp. 2197-2220
9. Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гуревич Е.Г. «Гидротермальные образования рифтовых зон океана». М.: Наука, 1990. 255 стр.
10. Rona, P. A.1985, «Black smokers on the Mid-Atlantic Ridge», *Eos Trans. AGU*, Vol. 66 Issue 40, 1985, pp. 682 – 683
11. Бельтенов В.Е., Наркевский Е.В., Добрецова И.Г. и др. «Результаты 37-го рейса НИС «Профессор Логачев», САХ» В сб.: *Геология морей и океанов. т. II, тез. докл. XXI Международной школы морской геологии*. М., 2015. стр. 126-128

12. Вагнер Г. «Научные методы исследования в геологии, археологии и истории», М.: Техносфера, 2006, 543 стр.
13. Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж., «Ядерная и радиохимия», пер. с англ. Авдоница Е. Н., Василькова Р. Г., изд. МИР, Москва, 1967, 568 стр.
14. Гамильтон Е. И. «Прикладная геохронология», Л.: «НЕДРА», 1968., 256 стр.
15. Libby W.F. «Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation». *Physical Review*. 69 (11–12), 1946, pp 671–672.
16. Libby W.F., Anderson E.C., Arnold J.R. Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon // *Science*. 1949. V. 109. № 2827. pp. 227–228
17. Kovaltsov G. A., Mishev A., Usoskin I. G., «A new model of cosmogenic production of radiocarbon ^{14}C in the atmosphere», *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, pp. 337-338
18. Anderson E. C. «The production and distribution of natural radiocarbon» *Annual Review of Nuclear Science*. - 1953. – Vol. 2. – pp. 63–78.
19. Monographie BIPM-5, Table of Radionuclides, Vol 7, BIPM, 2013, 256 p.
20. Godwin H. «Half-life of radiocarbon»// *Nature*. — 1962. — Vol. 195, no. 4845. — pp. 984.
21. Libby, W. F., «Radiocarbon dating, 2d ed»,- University of Chicago Press, 1955. – 175 p.
22. Willis, E. H., «Radiocarbon dating in Cambridge: some personal recollections. A Worm's Eye View of the Early Days», 1996
23. Зазовская Э.П. «Радиоуглеродное датирование – современное состояние, проблемы, перспективы развития и использование в археологии», *Вестник археологии, антропологии и этнографии*, №1 (32), 2016, стр. 151 – 164
24. Stuiver M. and Braziunas T. "Sun, ocean, climate and atmospheric $^{14}\text{CO}_2$: an evaluation of causal and spectral relationships." *Holocene* 3(4): 1993, pp. 289-305

25. Ферронский, В. И. Изотопия гидросферы земли / В. И. Ферронский, В. А. Поляков – М. : Изд-во: Научный мир, 2009. – 632 стр.
26. Stuiver, M. and Pearson, G. W. «High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950-500 BC and 2500- 6000 BC». Radiocarbon 35(1), 1993, pp. 1-24
27. Reimer P J.; Bard E.; Bayliss A. et al., «IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP», Radiocarbon, 55(4), 2013, pp. 1869–1887.
28. OxCal v.4.3.2 Ramsey C B, 2017, IntCal13 atmospheric curve Reimer et al. 2013
29. Ramsey C B, Lee S, «Recent and planned developments of the program OxCal», Radiocarbon, 2013
30. Evaluation of measurement data — Guide to the expression, Joint Committee for Guides in Metrology, 2008, 120 p.
31. Кузнецов В.Ю., Максимов Ф.Е.. Методы четвертичной геохронометрии в палеогеографии и морской геологии. — Санкт-Петербург: "Наука". 2012. 191 стр.

Иллюстрации

Рис. 1 Ласькова И. В.